

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015754  
 (43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
 H01M 4/86  
 H01M 8/12

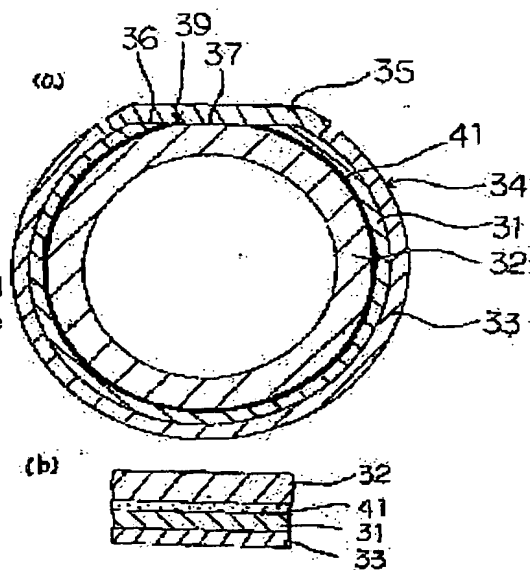
(21)Application number : 2000-198813 (71)Applicant : KYOCERA CORP  
 TOKYO GAS CO LTD  
 (22)Date of filing : 30.06.2000 (72)Inventor : NISHIHARA MASAHIITO  
 SHIGEHISA TAKASHI  
 YAMASHITA SHOJI  
 YASUDA ISAMU  
 MATSUZAKI YOSHIO

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte fuel cell that enables to obtain a high output density at the initial stage and that can maintain the high output density for a long period and its manufacturing method.

SOLUTION: The cell of a solid electrolyte fuel cell comprises an air electrode 32 made of a perovskite complex oxide containing at least La and Mn, on whose surface a solid electrolyte 31 made of primarily ZrO<sub>2</sub> and the fuel electrode 33 are laminated, and the air electrode 32, the solid electrolyte 31 and the fuel electrode 33 are simultaneously sintered. A Mn dispersion preventing layer 41 made of an oxide containing at least Zr and Ce is formed between the solid electrolyte 31 and the air electrode 32.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15754

(P2002-15754A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
			K 5 H 0 2 6
4/86		4/86	T
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-198813 (P2000-198813)

(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 西原 雅人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

(72) 発明者 重久 高志

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

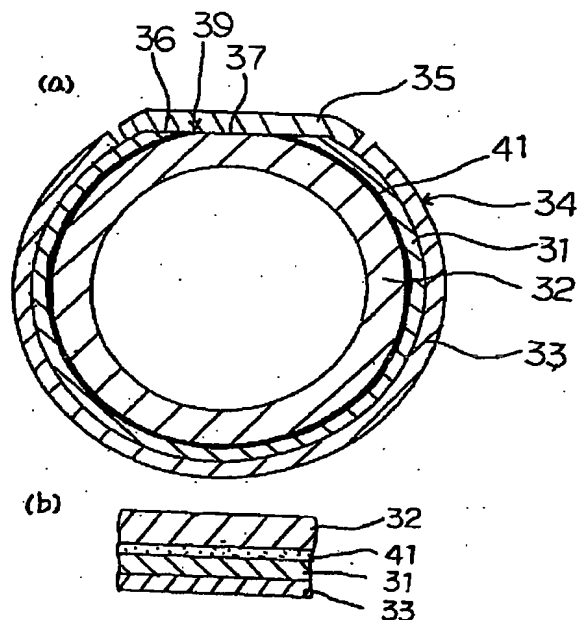
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セルおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 初期に高い出力密度を得ることができるとともに、長期に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法を提供する。

【解決手段】 少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極32の表面に、 $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質31、燃料極33を積層してなり、空気極32、固体電解質31、燃料極33が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質31と空気極32との間に、少なくともZrおよびCeを含有する酸化物からなるMn拡散防止層41を形成してなるものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、 $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質、燃料極を積層してなり、前記空気極、前記固体電解質、前記燃料極が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質と前記空気極との間に、少なくともZrおよびCeを含有する酸化物からなるMn拡散防止層を形成してなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】燃料極中のMn量が0.2重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項3】固体電解質が $Y_2O_3$ を含有する $ZrO_2$ であることを特徴とする請求項1または2記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項4】Mn拡散防止層が、Zr、YおよびSmが固溶した $CeO_2$ 、またはCe、YおよびSmが固溶した $ZrO_2$ 、あるいはそれらの混合体であることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項5】少なくともLaおよびMnを含有する空気極成形体の表面に、少なくとも $ZrO_2$ および $CeO_2$ を含有するペーストを塗布して塗布膜を形成した後、該塗布膜の表面に、 $ZrO_2$ を含有する固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層して積層成形体を形成し、該積層成形体を焼成することを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気極の表面に、 $ZrO_2$ を含有する固体電解質、金属粒子を含有する燃料極を積層してなる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作動温度が900～1050℃と高温であるため発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0004】円筒型燃料電池の単セルは、図2に示すように開気孔率30～40%程度のLaMnO<sub>3</sub>系材料か

らなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面に $Y_2O_3$ 、安定化 $ZrO_2$ からなる固体電解質3を被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極4を設けて構成されている。

【0005】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルはLaCrO<sub>3</sub>系の集電体（インターコネクタ）5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気（酸素）6を、外部に燃料（水素）7を流し、1000～1050℃の温度で行われる。

【0006】上記のような燃料電池セルを製造する方法としては、例えばCaO安定化 $ZrO_2$ からなる絶縁粉末を押出成形法などにより円筒状に成形後、これを焼成して円筒状支持体を作製し、この支持体の外周面に空気極、固体電解質、燃料極、集電体のスラリーを塗布してこれを順次焼成して積層するか、あるいは円筒状支持体の表面に電気化学的蒸着法（EVD法）やプラズマ溶射法などにより空気極、固体電解質、燃料極、集電体を順次形成することも行われている。

【0007】近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質層表面に燃料極層を形成する方法である。またプロセス簡略化のために、固体電解質成形体の表面にさらに燃料極成形体を積層して、同時焼成する共焼結法も提案されている。

【0008】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、 $Y_2O_3$ 安定化または部分安定化 $ZrO_2$ からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、LaMnO<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型複合酸化物のLaの一部をYおよびCaで置換したものが用いられている（特開平10-162847号公報等参照）。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述した共焼結法を用いて円筒型燃料電池セルを作製すると、共焼結の際に、空気極の構成成分であるMn元素が、固体電解質を介して、燃料極内部に向かって固相内拡散する。その結果、燃料極中のMn量が増加し、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値が高くなり、これにより、初期における出力密度が低いという問題があった。

【0010】本発明は、初期において高い出力密度を得ることができるとともに、長年に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃

料電池セルは、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、 $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質、燃料極を積層してなり、前記空気極、前記固体電解質、前記燃料極が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質と前記空気極との間に、少なくともZrおよびCeを含有する酸化物からなるMn拡散防止層を形成してなるものである。

【0012】このような固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質と空気極との間に、少なくともZrおよびCeを含有する酸化物からなるMn拡散防止層を形成したため、空気極から固体電解質を介して、燃料極に拡散しようとするMnを、Mn拡散防止層により遮断または抑制でき、燃料極中におけるMn含有量を減少でき、これにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【0013】これは、燃料極中に存在するMn量が多い場合には、燃料極の焼結性を過剰に促進し、燃料極中の金属粒子の粒成長が過剰となり、金属粒子と固体電解質との接触面積が低下し、燃料極サイトの分極値が大きくなるからであり、さらに金属粒子間にMnが析出するため導電性が低下し、セル構成成分の実抵抗値が高くなるからである。

【0014】また、このような構成によれば、Mn拡散防止層が、例えばZr、YおよびSmが固溶した $CeO_2$ 、またはCe、YおよびSmが固溶した $ZrO_2$ 、あるいはそれらの混合体であるため、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極、固体電解質と、Mn拡散防止層との熱膨張率を近づけることができ、製造中或いは発電中における昇温冷却によって破損することを抑制できる。

【0015】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、燃料極中のMn量が0.2重量%以下であることが望ましい。このようにすることにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値をさらに低くできる。

【0016】さらに、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質が $Y_2O_3$ を含有する $ZrO_2$ であることが望ましい。また、Mn拡散防止層は、 $CeO_2$ 中に、Zr、YおよびSmを固溶してなることが望ましい。

【0017】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルの製法は、少なくともLaおよびMnを含有する空気極成形体（空気極仮焼体も含む概念である）の表面に、少なくとも $ZrO_2$ および $CeO_2$ を含有するペーストを塗布して塗布膜を形成した後、該塗布膜の表面に、 $ZrO_2$ を含有する固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層して積層成形体を形成し、該積層成形体を焼成する方法である。

【0018】例えば、La、Ca、Y及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極材料を用いてセルを同時焼成すると、共焼結時に空気極を構成するそれぞれの成分元素の中でもMn元素の拡散（蒸発及び固相内での拡散）がとりわけ速い。即ち、焼成中に、空気極成形体中のMnが、空気極成形体から固体電解質成形体を介して、燃料極成形体に拡散しようとする。

【0019】そこで、本発明では、空気極成形体の表面に、少なくとも $ZrO_2$ および $CeO_2$ を含有するペーストを塗布した後、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層した後、焼成することにより、固体電解質と空気極との間に、Zr、YおよびSmが固溶した $CeO_2$ 、またはCe、YおよびSmが固溶した $ZrO_2$ 、あるいはこれらの混合体からなるMn拡散防止層が形成される。このMn拡散防止層により、空気極成形体から固体電解質成形体を介して、燃料極成形体に拡散しようとするMnを遮断または抑制でき、固体電解質、燃料極中におけるMnの拡散量を減少できる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、図1に示すように円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34が形成されており、空気極32には集電体（インターコネクタ）35が電気的に接続されている。

【0021】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37及び切欠部36近傍の固体電解質31の表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面及び固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0022】空気極32と電気的に接続する集電体35は、セル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。

【0023】この集電体35は、セル同士間を接続する際に他のセルの燃料極にNiフェルトを介して電気的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質の両端部と空気極の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質の両端部間を研磨することにより形成される。

【0024】固体電解質31は、例えば3～15モル%の $Y_2O_3$ 含有した部分安定化あるいは安定化 $ZrO_2$ が用いられる。また、空気極32としては、例えば、LaをCa又はSrで10～30原子%、Yで5～20原子%置換した $LaMnO_3$ が用いられ、集電体35としては、例えば、CrをMgで10～30原子%置換した $LaCrO_3$ が用いられる。

【0025】燃料極33としては、50～80重量%N

iを含む $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ 含有)サーメットが用いられる。固体電解質31、集電体35、燃料極33としては、上記例に限定されるものではなく、公知材料を用いても良い。空気極32としては、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなるものであれば良い。

【0026】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質31と空気極32との間に、少なくともZrおよびCeを含有する酸化物からなるMn拡散防止層41が形成されている。このMn拡散防止層41中には、YおよびSm、さらには空気極材料のCaを含有しても良い。また、Ca、Scの少なくとも一種、Sm、Nd、Gd、Dy、Er、Ybのうち少なくとも1種を含有しても良い。Mn拡散防止層41は、Zr、YおよびSmが固溶した $CeO_2$ 、またはCe、YおよびSmが固溶した $ZrO_2$ 、あるいはこれらの混合体であることが望ましく、その厚みは、部材間の熱膨張係数の整合という点から2~15 $\mu m$ が望ましい。

【0027】また、燃料極33中のMn量は0.2重量%以下とされている。このように燃料極33中のMn量を0.2重量%以下とすることにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値をさらに低くできる。

【0028】以上のように構成された固体電解質型燃料電池セルの製法は、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従い $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CaCO_3$ および $Mn_2O_3$ の素原料を秤量、混合する。

【0029】その後、例えば、1500℃程度の温度で2~10時間仮焼し、その後4~8 $\mu m$ の粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、1200~1250℃で仮焼を行うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。尚、Mnの拡散は1400℃以上で顕著であるため、上記空気極成形体の仮焼温度ではMnは殆ど拡散しない。

【0030】また、例えば、 $Y_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Sc_2O_3$ の少なくとも一種を含有する $ZrO_2$ 粉末と、組成式が $(CeO_2)_{1-x}(AO_{1.5})_x$  (AはSm、Nd、Gd、Dy、Er、Ybのうち少なくとも1種)で表わされる粉末とを混合し、この混合粉末に、溶媒としてトルエンを添加し、ペーストを作製し、このペーストを円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布してMn拡散防止層41の塗布膜を形成した。

【0031】シート状の第1固体電解質成形体として、所定粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、100~120 $\mu m$ の厚さに成形したものを、円筒状の空気極仮焼体の表面に形成されたMn拡散防止層41の塗布膜の表面に、第1固体電解質成形

体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。尚、第1固体電解質成形体を仮焼したが、仮焼しなくても良い。

【0032】次に、シート状の燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi/YSZ混合粉体にトルエン、バインダーを加えてスラリー化したものを準備する。前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形、乾燥し、例えば、15 $\mu m$ の厚さのシート状の第2固体電解質成形体を形成する。

【0033】この第2固体電解質成形体上に燃料極層成形体を印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、燃料極層成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。

【0034】次に、固体電解質成形体の調製同様、100~120 $\mu m$ の厚さに成形した集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0035】その後、円筒状空気極仮焼体、Mn拡散防止層41の塗布膜、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体の積層体は、例えば、大気中1400~1550℃の温度で、4層同時に共焼成される。

【0036】Mnの拡散は、焼成温度、保持時間にも影響するため、焼成温度をできるだけ低下させ、焼成時間をできるだけ短くすることにより、さらにMn量を減少できる。

【0037】このような製法では、少なくとも $ZrO_2$ 、および $CeO_2$ を含有するペーストを、円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布してMn拡散防止層41の塗布膜を形成し、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層した後、同時焼成することにより、固体電解質と空気極との間に、少なくともZrおよびCeを含有するMn拡散防止層41が形成され、このMn拡散防止層41により、空気極成形体から固体電解質成形体へのMnの拡散を抑制でき、燃料極中におけるMnの拡散量を減少できる。

【0038】また、例えば $Y_2O_3$ を含有する $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ および $Sm_2O_3$ を含有するペーストを用いて、Mn拡散防止層41が形成されているため、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極と、Mn拡散防止層との熱膨張率を近づけることができ、製造中における破損や、発電中における昇温冷却によって破損することを抑制できる。

【0039】尚、上記例では円筒状の固体電解質型燃料電池セルについて説明したが、本発明は上記例に限定されるものではなく、空気極上で固体電解質と燃料極を一体焼結して作製する平板型形状の燃料電池セルにおいても適用できる。

【0040】また、円筒状の固体電解質型燃料電池セルにおいても、固体電解質の片面に空気極、他面に燃料極

が形成されていればよく、その構造は図1に限定されるものではない。

【0041】さらに、上記例では、空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体を形成した例について説明したが、これらが、空気極成形体、第1固体電解質成形体であっても良い。

【0042】

【実施例】円筒状の固体電解質型燃料電池セルを共焼結法により作製するため、まず円筒状の空気極仮焼体を以下の手順で作製した。市販の純度99.9%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を出発原料として、 $1500^\circ\text{C}$ で仮焼し、 $(\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.1})_{0.9}\text{MnO}_3$ を作製し、その後、 $5\mu\text{m}$ の粒度に粉碎調整し、これを用いて、押出成形後、 $1250^\circ\text{C}$ の条件で脱バイ、仮焼し、空気極仮焼体を作製した。

【0043】次に、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%の割合で含有する平均粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ の $\text{ZrO}_2$ 粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ $100\mu\text{m}$ と厚さ $15\mu\text{m}$ の第1及び第2固体電解質成形体としてのシートを作製した。

【0044】次に、燃料極成形体の作製について説明する。平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ の $\text{Ni}$ 粉末に対し、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%の割合で含有する $\text{ZrO}_2$ 粉末を準備し、 $\text{Ni}/\text{YSZ}$ 比率(重量分率)が $65/35$ になるように調合し、粉碎混合処理を行い、スラリー化した。

【0045】その後、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に、 $30\mu\text{m}$ の厚さになるように全面に印刷した。

【0046】次に、市販の純度99.9%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ を出発原料として、これを $\text{La}(\text{Mg}_{0.3}\text{Cr}_{0.7})_{0.9}\text{O}_3$ の組成になるように秤量混合した後 $1500^\circ\text{C}$ で3時間仮焼粉碎し、この固溶体粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ $100\mu\text{m}$ の集電体成形体を作製した。

【0047】また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ または $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を8モル%含有する $\text{ZrO}_2$ 粉末(8YSZ)と、組成式 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{AO}_{1.5})_x$ ( $\text{A}$ は $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Yb}$ のうち少なくとも1種)とを表した時、 $x$ が表1に示す値の粉末とを、表1に示す割合に混合し、この混合粉末に、溶媒として、トルエンを添加し、 $\text{Mn}$ 拡散防止層のペーストを作製した。

【0048】まず、前記空気極仮焼体に、 $\text{Mn}$ 拡散防止層のペーストを塗布し、この塗布膜に、前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け $1150^\circ\text{C}$ で5時間の条件で仮焼した。仮焼

後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体を露出させるように平坦に研磨し、連続した同一面を形成するように加工した。

【0049】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記連続同一面に集電体成形体を貼り付け、この後、大気中 $1550^\circ\text{C}$ で3時間の条件で焼成を行い、共焼結体を作製した。

【0050】比較のため、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%含有する $\text{ZrO}_2$ 粉末に、溶媒としてトルエンを添加し、ペーストを作製し、このペーストを空気極仮焼体に塗布し、上記と同様にして共焼結体を作製した。

【0051】本発明の共焼結体の断面について、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、固体電解質と空気極との間に、 $\text{CeO}_2$ 中に $\text{Zr}$ と、 $\text{Y}$ または $\text{Sc}$ と、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Yb}$ のうち1種が固溶したもの、あるいは $\text{ZrO}_2$ 中に $\text{Ce}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Sm}$ が固溶したもの、あるいはこれらの混合体である、厚さ $3\sim 5\mu\text{m}$ の $\text{Mn}$ 拡散防止層が形成されていた。表1に、 $\text{Mn}$ 拡散防止層の有無について記載した。

【0052】次に、上記共焼結体を用いて、燃料極内部の $\text{Mn}$ 拡散量を評価する試料を作製した。まず、長さ $10\text{mm}$ 程度に切り出した試料の断面の燃料極内部において、X線マイクロアナライザ(EPM)を用い全構成成分の定量を行った。次に、 $\text{Mn}$ 成分の燃料極全成分に対する含有濃度を算出した。その結果を、表1に示す。

【0053】次に、発電用の円筒型セルを作製するため、前記共焼結体片端部に封止部材の接合を行った。封止部材の接合は、以下のような手順で行った。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%の割合で含有する平均粒子径が $1\mu\text{m}$ の $\text{ZrO}_2$ 粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ $100\mu\text{m}$ になるように片端部外周面に塗布し乾燥した。封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記スラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形(ラバープレス)を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入し、大気中 $1300^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成を行った。

【0054】発電は、 $1000^\circ\text{C}$ でセルの内側に空気を、外側に水素を流し、出力値が安定した際の初期値と $1000$ 時間保持後の値でそれぞれの性能を測定評価した。上記 $\text{Mn}$ 量の結果と併せて、これらの測定結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

試料 No.	ZrO <sub>2</sub>		CeO <sub>2</sub>			Mn拡散 防止層 有無	燃料極中 のMn量 wt%	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )	
	固溶種	含有量 wt%	固溶種	x	含有量 wt%			初期値	1000hr後
*1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	-	-	-	無し	0.247	0.343	0.335
2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	30	有り	0.178	0.402	0.405
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	50	有り	0.072	0.4	0.41
4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	70	有り	0.006以下	0.425	0.428
5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	70	有り	0.006以下	0.418	0.42
6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	70	有り	0.006以下	0.41	0.407
7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	80	有り	0.006以下	0.418	0.423
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	90	有り	0.006以下	0.405	0.407
9	Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	70	有り	0.006以下	0.421	0.424
10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	70	有り	0.006以下	0.412	0.418
11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	70	有り	0.006以下	0.407	0.417
12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	70	有り	0.006以下	0.411	0.414
13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	70	有り	0.006以下	0.419	0.423

\* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0056】この表1より、本発明の固体電解質型燃料電池セルの試料では、固体電解質と空気極との間に、CeO<sub>2</sub>中にZrと、YまたはScと、Sm、Gd、Dy、Er、Ybのうち1種が固溶したもの、あるいはZrO<sub>2</sub>中にCe、Y、Smが固溶したもの、あるいはこれらの混合体からなるMn拡散防止層が形成されており、燃料極中のMn量が0.2重量%以下となり、初期から0.4W/cm<sup>2</sup>を上回り、1000時間経過後も出力密度がほぼ安定していることが判る。

【0057】一方、比較例の試料No. 1では、Mn拡散防止層が形成されておらず、このため、燃料極中のMn量が0.2重量%よりも多くなり、本発明品よりも初期段階から出力密度が低いことが判る。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、共焼結時に空気極側から燃料極内部に向かって拡散しようとするMnが、固体電解質と空気極との間に形成されたMn拡散防止層により遮断あ\*

\* るいは抑制され、固体電解質、燃料極中におけるMnの拡散量を減少でき、これにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【図面の簡単な説明】

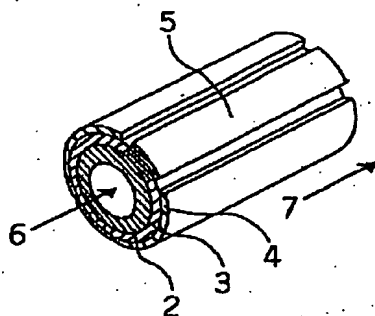
【図1】(a)は本発明の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図であり、(b)は(a)の一部を拡大して示す断面図である。

【図2】従来の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

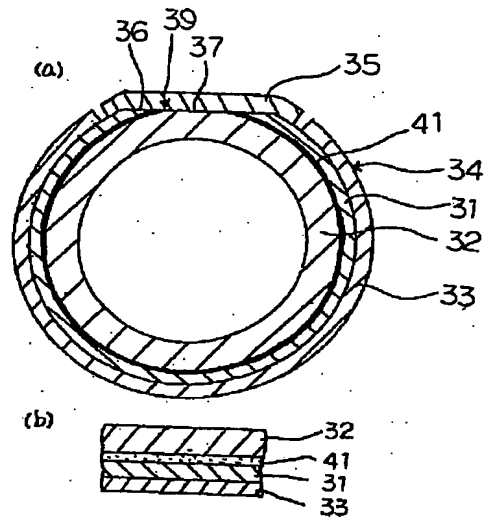
【符号の説明】

- 31・・・固体電解質
- 32・・・空気極
- 33・・・燃料極
- 35・・・集電体
- 41・・・Mn拡散防止層

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 祥二  
 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内  
 (72)発明者 安田 勇  
 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 松崎 良雄  
 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 EE01 EE13 HH05  
 5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 CV02  
 EE13 HH05